

SÉRIE A, N° 4080

N° D'ORDRE :

4931

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOBO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE PHYSIQUE ET CHIMIQUE
DES SYSTÈMES FORMÉS PAR L'URANIUM, L'OXYGÈNE ET
UN ÉLÉMENT MÉTALLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1964 devant la Commission d'Examen.

19 JAN 1964

MM. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
LUCAS R.	} <i>Examineurs.</i>
CHAMPETIER	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1963

SÉRIE A, n° 4080

N° D'ORDRE :

4931

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOBO

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE PHYSIQUE ET CHIMIQUE
DES SYSTÈMES FORMÉS PAR L'URANIUM, L'OXYGÈNE ET
UN ÉLÉMENT MÉTALLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

_____ , devant la Commission d'Examen.

MM. CHRÉTIEN

Président.

LUCAS R.

CHAMPETIER

} *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

—
1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

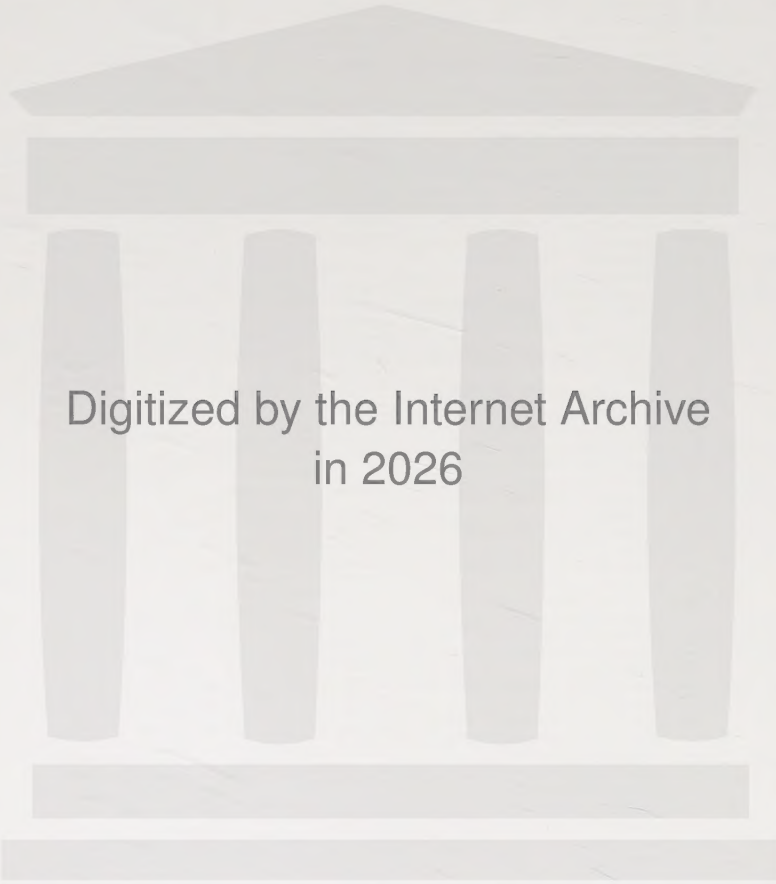
Doyen..... M. ZAMANSKY.



G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure	FELDMANN.....	T	Biologie Végétale marine.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparée.	GUINIER.....	T	Physique des Solides (Orsay).
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	JOST.....	T	Physiologie comparée.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique	FORTET.....	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
WYART.....	T	Minéralogie et Cristal.			
TEISSIER.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
MANGENOT.....	T	Biologie Végétale (Orsay).	CHOUARD.....	T	Physiologie Végétale.
AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	MALAVARD.....	T	Aviation (Technique Aéronaut.).
MONNIER.....	T	Physiologie Générale.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	NORMANT.....	T	Chimie organique.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).	BÉNARD.....	T	Chimie Minérale.
CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).	BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DUGUÉ.....	T	Statistiques Mathématiques.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	ULRICH.....	T	Physiologie Végétale.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie Animale (S. P. C. N.).	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et Appliquée.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	KIRRMANN.....	T	Théories Chimiques.
DRACH.....	T	Zoologie.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).	M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie de la nutrition.
EPHROSSI.....	T	Génétique.	LELONG.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
RIVIÈRE.....	T	Géologie S. P. C. N. et sédim.	DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparée.
GAUTHERET.....	T	Biologie Végétale (P. C. B.).	EHRESMANN.....	T	Topologie Algébrique.
LUCAS R.....	T	Recherches Physiques.	FRANÇON.....	T	Physique (S. P. C. N.).
THOMAS A.....	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.			
MORAND.....	T	Physique Enseignement.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOLELLET.....	T	Physique (P. C. B.).	PISOT.....	T	Technique Mathématique de la Physique.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.			
DANJON.....	T	Astronomie.	ROCH.....	T	Géologie.
PETTI.....	T	Biologie maritime.	SCHATZMAN.....	T	Astrophysique.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	LENNUIER.....	T	Physique (M. G. P.).
EICHORN.....	T	Botanique	RIZET.....	T	Génétique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie Physique.	M ^{me} TONNELAT.....	T	Physique théorique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
L'HÉRITIER.....	T	Biologie Générale (Orsay).	SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
GRIVET.....	T	Radioélectricité (Orsay).	AIGRAIN.....	T	Électrotechnique générale.
PONCIN.....	T	Mécanique Générale.	BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des Nombres.	M. LÉVY.....	T	Physique théorique des Hautes Énergies (Orsay).
QUELET.....	T	Chimie Organique.	M ^{me} CHAIX.....	T	Chimie biologique.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	M ^{me} HUREL-PY.....	T	Biologie Végétale (P. C. B.).
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.	PIAUX.....	T	Chimie (M. P. C.).
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.	BRUN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
JUNG.....	T	Pétrographie.	LEDERER.....	T	Chimie biologique.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.	M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématique (Agrégation).
WIRKMANN.....	T	Chimie Organique et structurale.	M ^{me} LÉLONG.....	T	Mathématiques II (E. N. S.).
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
			COTTE.....	T	Physique électricité.
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.	DUBOIS J. E.....	T	Chimie organique.
DESTOUCHES.....	T	Théories Physiques.	LAMOTTE.....	T	Zoologie (E. N. S.).
AMIEL.....	T	Chimie générale.	MICHEL A.....	T	Chimie Minérale (Orsay).
HOCART.....	T	Minéralogie et Cristallographie.	OLMER.....	T	Énergétique générale.
J. P. MATHIEU.....	T	Physique Optique.	ROUAULT.....	T	Électricité (Orsay).
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).	BARCHWITZ.....	T	Chimie Physique.
CROQUET.....	T	Théorie des fonctions et Topologie.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
			BUSER.....	T	Physiologie comparée.

CAMUS.....	T	Physiologie Végétale B. M. P. V..	HELLER.....	T	Physiologie végétale.
CASTAING.....	T	Physique II Thermod. (Orsay).	TORTRAT.....	T	Calcul des Probabilités.
CURIEN.....	T	Minéralogie et Cristallographie.	CAILLEUX.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
MOYSE.....	T	Physiologie Végétale (Orsay).	MAGNAN.....	T	Physique (S. P. C. N.).
NOIROT.....	T	Évolution des Êtres Organisés.	DAUDEL.....	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
PANNETIER.....	T	Chimie générale.			Biologie Végétale (S. P. C. N.).
POSSOMPES.....	T	Zoologie.	Mlle FOURCROY....		
PULLMANN.....	T	Chimie quantique.	Mme CHOQUET-		
TELLIAC.....	T	Physique Nucléaire et Radio-activité.	BRUHAT.....	T	Mécanique Analytique et Mécanique céleste.
TONNELAT.....	T	Biologie Physico-chimique.			Physiologie Générale.
VILLE.....	T	Économétrie.	Mlle VIEL.....	T	Microbiologie.
WILLEMART.....	T	Chimie (P. C. B.).	LWOFF.....	T	Mécanique Physique et Expérimentale.
DODE.....	T	Chimie (Orsay).	SIESTRUNCK.....	T	Métallurgie des métaux Nucléaires.
FREYMANN.....	T	Recherches Physiques.			Physique P. C. B. (Orsay).
GUINOCHE.....	T	Biologie vég. S. P. C. N. (Orsay).	LACOMBE.....	T	Mécanique générale.
ROLLET.....	T	Chimie minérale.	BROCHARD.....	T	Mathématiques I (Orsay).
Mlle JOSIEN.....	T	Chimie S. P. C. N.	CABANNES.....	T	Mécanique générale (Orsay).
CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	LESIEUR.....	T	Géographie physique et Géologie Dynamique.
			MAZET.....	T	Mécanique des Fluides.
ARNOULT.....	T	Électronique (Orsay).	CAIRE.....		Physiologie Animale (Orsay).
CHAPELLE.....	T	Physique (Orsay).			Physique de l'exosphère.
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).	COMOLET.....	T	Botanique II (Orsay).
DENY.....	T	Mathématiques Générales Orsay.	CORABŒUF.....		Biologie Animale P. C. B.
GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.	DELLOUE.....		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
LUCAS G.....	T	Géologie.	GORENFLOT.....	T	Technique Mathématique de la Physique. (Orsay).
ALLARD.....	T	Chimie Physique.	HOULLON.....		Antropologie.
BERTHELOT.....	T	Physique des particules fondamentales.	JULLIEN J.....	T	Botanique II (Orsay).
			MALGRANGE.....		Physique E. N. S. (Orsay).
BRICART.....	T	Météorologie et physique de l'Atmosphère.			Botanique (Orsay).
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.	OLIVIER.....	T	Mathématiques (Orsay).
FRIEDEL.....	T	Physique des Solides (Orsay).	NOZERAN.....		Mathématiques (Orsay).
M. JULIA.....	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.	BLANC-LAPIERRE..	T	Astronomie (Orsay).
			CHEVAUGEON.....	T	Mécanique Céleste.
LENDER.....	T	Biologie Animale (S. P. C. N.) (Orsay).	KAHANE.....	T	Physique S. P. S. C. N.
MAGAT.....	T	Physicochimie des radio-éléments.	SAMUEL.....		Physique P. C. B.
Mlle QUINTIN.....	T	Électrochimie.	KOURGANOFF.....	T	Géologie.
MONOD.....	T	Chimie du métabolisme.	THIRY.....		Physique Nucl. et radioactivité.
BENOIT.....	T	Physiologie Animale (Orsay).	ABELES.....		Biologie marine (Villefranche-sur-mer).
DE POSSEL.....	T	Analyse numérique.	AMAT.....		Mathématiques M. P. C.
CHARLOT.....	T	Chimie analytique.	AUBOIN.....	T	Géologie historique (Orsay).
LEMÉE.....	T	Physiologie Végétale B.M.P.V. (Orsay).	Mme BENOIT-		Physique M. G. P. (Orsay).
			GUEUTAL.....	T	Mathématique Propéd. (Orsay).
GUÉRIN.....	T	Chimie M. P. C. (Orsay).	BOUGIS.....		Physique théorique (Orsay).
CHATELET M.....	T	Chimie (P. C. B.).			Géologie S. P. C. N.
JEAN.....	T	Physique Nucléaire (Orsay).	BRUHAT.....	T	Génétique.
MATTIER.....	T	Physique S. P. C. N.	BRUNN.....		Biologie végétale P. C. B.
BERGERARD.....	T	Zoologie (Orsay).	CHABBAU.....	T	Physique (C. U. S. Orléans).
BERTIN.....	T	Électronique (Orsay).	DEHEUVELS.....		Pétrographie.
BOUSSIÈRES.....	T	Chimie des Radioéléments (Orsay).	D'ESPAIGNAT.....	T	Biologie générale.
Mme COUTURE.....	T	Thermodynamique et Mécanique Physique.	FURON.....		Analyse numérique.
			Mme GANS.....	T	Chimie P. C. B.
ELLENBERGER.....	T	Géologie des grandes régions du globe.	GENEVES.....		Physique propédeutique.
FRANC.....	T	Biologie Animale (P. C. B.).	GUILBET.....	T	Géologie appliquée.
SCHNELL.....	T	Botanique tropicale (Orsay).	HUPE.....		Biologie générale.
STOLKOWSKI.....	T	Physiologie générale.	HOLLANDE.....	T	Pétrographie.
ACHER.....	T	Chimie Biologique (Orsay).	LIONS.....		Mécanique théorique des Fluides.
BAUDOIN.....	T	Biologie animale P. C. B.	MAITTE.....	T	Électronique.
BEAUMONT.....		Biologie animale S. P. C. N.	MEYER.....		Chimie P. C. B.
BLAMONT.....	T	Géophysique Ionosphère.	NICOLAS.....	T	Électronique.
BOURREAU.....		Botanique.	PANIGEL.....		Théories Physiques.
CURIE D.....	T	Physique (M. G. P.).	RAVIER.....		
DURAND-DELGA.....	T	Géologie.	ROSEAU.....		
PRÉON.....	T	Chimie organique (Orsay).	ROUBINE.....		
			SILBER.....		
			UEBERSFELD.....		
			YVON.....		

Secrétaire général..... R. POULLAIN.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. CHRÉTIEN.

Je tiens à exprimer à mon Maître ma profonde gratitude. Sa bienveillance, ses conseils et ses encouragements m'ont été très précieux tout au long de ce travail.

M. le Professeur R. LUCAS et M. le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut, m'ont fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer mes profonds remerciements.

Je voudrais remercier M. W. FREUNDLICH, Maître de Recherches, pour ses nombreux conseils qui m'ont beaucoup aidé.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades du Laboratoire pour l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

Je remercie le Commissariat à l'Énergie atomique de l'aide qu'il m'a apportée pour l'exécution de ce travail.

Contribution
à la connaissance physique et chimique
des systèmes formés
par l'uranium, l'oxygène
et un élément métallique ⁽¹⁾

par

Jean-Claude BOBO,

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne,

Professeur A. Chrétien.

- - - - -

INTRODUCTION.

Le système U-O a fait l'objet de très nombreuses études durant ces dernières années. L'utilisation de l'uranium et de son bioxyde comme combustibles des piles atomiques a intensifié les recherches dans ce domaine. Indépendamment de son intérêt technologique, cette étude a mis en évidence quelques-uns des phénomènes les plus intéressants dans la chimie de l'état solide : lacunes dans les réseaux cristallins, équilibres dans les systèmes binaires d'oxydes de structures cristallines apparentées.

Bien qu'étudié en détail, ce système s'est révélé très complexe et il n'est pas encore entièrement élucidé. En plus des trois oxydes UO_2 , U_3O_8 , et UO_3 connus depuis plus de 100 ans, les techniques tensiométrique et radiocristallographique ont mis en évidence de nouvelles variétés dont les compositions et les structures ne sont pas toutes déterminées.

Les systèmes ternaires U-métal-O ont été moins étudiés. Les travaux anciens sur les réactions entre l'oxyde UO_3 et les oxydes basiques sont très imprécis. Stolba (1864) signale la formation de composés du

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

type $M_2U_2O_7$, en faisant agir un excès de soude ou de potasse sur un sel d'uranyle [1]. Ditte (1882) prépare des produits formulés M_2UO_4 en fondant dans un creuset de platine U_3O_8 additionné de chlorure alcalin ou du mélange de chlorure et de carbonate alcalin [2]. Zehenter (1900) prépare des composés contenant davantage de UO_2 par rapport à $M_2U_2O_7$ en calcinant des acétates doubles d'uranyle et de métal alcalin [3]. Tamman et Rosenthal (1926) font réagir UO_3 sur 22 oxydes minéraux; ils décèlent les réactions par changement de couleur, les composés obtenus ont une formule incertaine [4]. Les travaux récents de Zachariasen [5] et de Samson et Sillen [6] ont montré que les soi-disant uranates métalliques sont en fait des oxydes doubles. Les études sur les réactions entre UO_2 et les oxydes minéraux sont beaucoup plus nombreuses, notamment UO_2 -CaO [7], Al_2O_3 [8], ThO_2 [9] et les oxydes des lanthanides [10].

Le but de notre travail est l'étude des réactions entre oxydes à l'état solide pour trois systèmes ternaires uranium-métal-oxygène.

Il est en quatre parties :

1^o système U-Ca-O;

2^o système U-V-O;

3^o différenciation des composés U-V-O : solubilité et fusion, spectrographie infrarouge, constante diélectrique;

4^o système U-Ti-O.

I. — ÉTUDE DU SYSTÈME U-Ca-O.

Ce travail a été divisé en deux parties :

— la première concerne les réactions dans l'état solide entre l'un ou l'autre des oxydes UO_3 et U_3O_8 et la chaux ou le carbonate $CaCO_3$;

— la deuxième concerne l'uranium tétravalent. A la différence des réactions précédentes qui sont totales vers 1000-1100°C, nous avons dû monter avec les oxydes UO_2 et CaO à 1400 et 1500°C, sans pouvoir même arriver à des réactions complètes.

1. Généralités.

a. PRÉPARATION DES PRODUITS DE DÉPART. — La chaux est préparée par pyrolyse à 900°C du carbonate de calcium, précipité, de pureté contrôlée.

Les oxydes d'uranium mis en jeu sont obtenus à partir du « trioxyde jaune » monohydraté, $UO_3 \cdot H_2O$. Nous avons vérifié sa dissociation en U_3O_8 par une étude thermogravimétrique.

Le monohydrate $UO_3 \cdot H_2O$ donne l'oxyde anhydre UO_3 orangé, à 350°C sous 10^{-1} mm de mercure.

L'oxyde U_3O_8 est obtenu par thermolyse de UO_3 à $750^\circ C$, pendant 1 h, à l'air. Il est stable dans ces conditions.

La réduction de U_3O_8 à $900^\circ C$ dans un courant d'hydrogène donne le bioxyde UO_2 , marron. L'hydrogène utilisé est d'abord purifié, désoxygéné par passage sur des copeaux de cuivre à $800^\circ C$; puis dessiccation sur colonne de potasse solide suivie d'une colonne d'anhydride phosphorique. Pour éviter toute réoxydation partielle, l'oxyde UO_2 ne doit être sorti du four qu'après refroidissement.

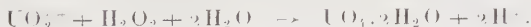
b. DOSAGES. — L'élément U est dosé par gravimétrie et par volumétrie.

Dans la première méthode, après dissolution du produit de la réaction dans l'acide nitrique 2N, l'uranium est précipité comme uranate d'ammonium par une solution normale d'ammoniaque, en présence d'un excès d'ions NH_4^+ .

Après ébullition, le précipité d'uranate d'ammonium est filtré et lavé avec une solution de chlorure d'ammonium à 10 %. Après avoir vérifié que le filtrat ne précipite pas au ferrocyanure de potassium, on termine le dosage par calcination du précipité à $750^\circ C$. U_3O_8 est l'oxyde stable à cette température.

Dans la deuxième méthode, après dissolution dans l'acide sulfurique 2N, l'uranium est réduit de la valence 6 à la valence 4 par passage à travers une colonne d'amalgame de zinc. On peut arriver, au moins partiellement à la valence 3; un barbotage d'air pendant 5 mn permet de revenir à la valence 4. L'uranium 4 est ensuite réoxydé en uranium 6 par une solution de bichromate de potassium en utilisant comme indicateur la diphénylamine sulfonée. Il faut ajouter à la solution quelques gouttes de sulfate ferrique car le système Fe^{2+}/Fe^{3+} est nécessaire pour catalyser l'oxydation de l'indicateur. On opère en milieu 25 % SO_4H_2 concentré, 25 % PO_4H_3 concentré.

La séparation U-Ca se fait en précipitant dans la solution le peroxyde d'uranyle $UO_4 \cdot 2H_2O$ par addition d'eau oxygénée à 10 %. On ajoute un excès de 40 % de H_2O_2 pour éviter la réaction inverse :



La réaction est quantitative si le pH est compris entre 2 et 2,5. Au-delà de 3,5 l'hydroxyde commence à se former avec des peruranates.

Pour terminer, le précipité jaune est lavé à l'eau distillée puis calciné à $750^\circ C$.

Le calcium est dosé dans la solution restante par gravimétrie, comme oxalate.

c. TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Les mélanges d'oxydes, de finesse contrôlée, sont broyés dans un mortier d'agate. Le mélange obtenu est comprimé sous une pression de 10 t/cm². La pastille placée dans une

nacelle réfractaire, est portée dans un tube laboratoire en pythagoras. Un couple chromel-alumel dont la soudure est aussi voisine que possible du mélange étudié donne la température du four; la régulation thermique est réalisée à $\pm 5^\circ\text{C}$.

2. Système $\text{CaO-}\text{UO}_3$.

Le principal caractère commun entre les éléments des deux sous-groupes VI *a* et VI *b*, à part leur valence maximale, est la possibilité pour leurs trioxydes de s'unir avec les oxydes basiques. Les chromates, molybdates, tungstates et uranates correspondent aux sulfates M_2SO_4 .

L'originalité des éléments VI *a* est leur forte tendance à former des composés contenant plus d'un équivalent d'oxyde acide pour un équivalent d'oxyde basique.

Les uranates les plus fréquemment rencontrés sont du type M_2^+UO_4 et $\text{M}_2^+\text{U}_2\text{O}_7$. On a signalé certains polyuranates contenant six atomes d'uranium par molécule $\text{M}_2^+\text{U}_6\text{O}_{19}$; mais la tendance à former des polyacides avec l'uranium est moins nette que dans le cas des autres métaux du sous-groupe.

La préparation des uranates a d'abord été étudiée par Zimmermann [11]; puis Tamman et Rosenthal [4] ont fait réagir de nombreux oxydes minéraux et ont obtenu plusieurs uranates sans préciser leurs formules. Sanson et Sillen [6] après avoir déterminé la structure de BaUO_4 , ont montré qu'il n'y avait pas de radical anionique $(\text{UO}_4)^-$ dans le composé; ils ont trouvé que le rayon de l'ion U^{6+} est trop grand pour permettre un arrangement tétraédrique stable des ions oxygène. Il y a plutôt des groupes cationiques $(\text{UO}_2)^{++}$; les uranates devraient être formulés comme des oxydes doubles $\text{M}_2^+(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ plutôt que comme de vrais sels $\text{M}_2^+(\text{UO}_4)$.

Plus récemment Zachariasen [12] a préparé des uranates de calcium et de strontium par addition de U_3O_8 aux chlorures fondus. Il a étudié de façon approfondie leurs structures et confirmé qu'on a des oxydes mixtes d'uranyle et d'un métal alcalino-terreux, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$.

Des études récentes [13] ont montré que les groupements uranyle $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ formaient dans CaUO_4 une structure stratifiée, alors que dans d'autres uranates, tels que MgUO_4 on avait des chaînes infinies.

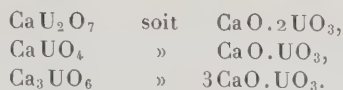
Nous avons entrepris l'étude du système $\text{CaO-}\text{UO}_3$ à l'état solide. Les réactions qui permettent de combiner UO_3 à CaO , dans ces conditions ont lieu vers 1000°C . Le trioxyde UO_3 subissant une dissociation thermique dès 520°C , nous avons utilisé deux modes opératoires différents :

— en opérant sous courant d'oxygène, nous arrivons à des composés stœchiométriques où l'oxyde d'uranium qui intervient dans la formule est UO_3 ;

— en opérant sous vide, nous avons obtenu des composés non stœchiométriques.

A. RÉACTIONS FAITES SOUS COURANT D'OXYGÈNE.

L'analyse radiocristallographique montre l'existence dans ce système de trois phases :

1° CaU_2O_7 .

La première phase correspond à un rapport moléculaire $R = \frac{\text{CaO}}{\text{UO}_3} = \frac{1}{2}$.

La température optimale est de 900°C. La durée de chauffe a une grande influence. Le tableau suivant montre l'avancement de la réaction en fonction de cette durée.

Temps (h).	Phases.
1.....	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ F} + \text{CaO}$
5.....	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ F} + \text{CaU}_2\text{O}_7 \text{ f}$
20.....	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ f} + \text{CaU}_2\text{O}_7 \text{ m}$
100.....	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ f} + \text{CaU}_2\text{O}_7 \text{ m}$

La réaction est très lente, une durée de chauffe de 20 h est nécessaire pour obtenir CaU_2O_7 en phase moyenne. Une chauffe plus prolongée ne permet pas d'arriver à une réaction plus complète.

L'action de UO_3 directement sur l'uranate CaUO_4 , dans des proportions stœchiométriques, permet d'obtenir CaU_2O_7 plus rapidement. Une chauffe de 10 h à 900°C donne $\text{CaU}_2\text{O}_7 \text{ F} + \text{U}_3\text{O}_8 \text{ m}$.

Voici les distances interréticulaires correspondant à CaU_2O_7 . Nous n'avons pas déterminé son système cristallin qui est compliqué.

$d.$	$\frac{I}{I_0}^*$	$d.$	$\frac{I}{I_0}^*$	$d.$	$\frac{I}{I_0}^*$
7,00.....	m	2,595.....	m	1,75.....	ttf
5,13.....	tf	2,34.....	f	1,716.....	f
4,67.....	F	1,875.....	ttf	1,676.....	ttf
3,50.....	f +	1,83.....	f	1,414.....	f + +
2,80.....	f	1,795.....	f +	1,396.....	f + +

2° CaUO_4 .

Pour un rapport moléculaire $R = 1$, on obtient la phase CaUO_4 . Le tableau suivant montre l'évolution de la réaction en fonction de la température.

T (°C).	U_3O_8 .	CaUO_4 .
500.....	F	ttf
800.....	F	m
1000.....		f

Chauffe de 1 h.

La structure de ce composé a été étudiée par Zachariasen qui indique une symétrie rhomboédrique, avec

$$a = 6,254 \text{ \AA}, \quad z = 360^\circ.$$

$3^\circ \text{ Ca}_3\text{UO}_6$.

Une nouvelle phase apparaît dès que le rapport R est supérieur à 1. Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus, après une chauffe de 1 h à 1100°C .

$R = \frac{\text{CaO}}{\text{UO}_3}$	CaUO_4	Ca_3UO_6	CaO
1.....	F	—	—
2.....	F	f	—
3.....	m	F	—
4.....	tf	F	tf
5.....	ttf	F	f
6.....	—	F	m

La deuxième phase est obtenue en quantité importante à partir d'un rapport $R = 3$. Elle n'est cependant pas obtenue seule; la première phase CaUO_4 n'existe plus qu'en proportion très faible à partir d'un rapport $R = 4$. Pour un rapport $R = 6$, CaUO_4 disparaît complètement et Ca_3UO_6 existe seule, avec un excès de chaux.

Distances interréticulaires de Ca_3UO_6 .

d	$\frac{1}{I_u}$	d	$\frac{1}{I_u}$	d	$\frac{1}{I_c}$
4,80.....	F	2,05.....	m +	1,567.....	f
4,69.....	m	1,915.....	ttf	1,479.....	tf
4,12.....	F	1,90.....	ttf	1,463.....	f
2,97.....	f +	1,86.....	f	1,449.....	f
2,92.....	F +	1,83.....	f +	1,444.....	ttf
2,90.....	F +	1,81.....	tf	1,395.....	f
2,855.....	f +	1,697.....	F	1,381.....	f
2,77.....	f	1,663.....	m	1,366.....	tf
2,51.....	m	1,650.....	f + +	1,301.....	f +
2,46.....	m	1,591.....	f	1,246.....	f +

Les phases CaUO_4 et Ca_3UO_6 ont pu être séparées par voie chimique; Ca_3UO_6 est seule soluble dans l'acide acétique à 10 %.

Un dosage de l'uranium et du calcium dans la solution a permis de déterminer la formule exacte :

$$\text{Ca}_3\text{UO}_6 \cdot \begin{cases} \text{U} = 52,42 \% \\ \text{Ca} = 26,43 \% \\ \text{O} = 21,15 \% \end{cases}$$

Cette phase s'obtient en deux étapes :

— à 800°C , il y a d'abord formation de CaUO_4 ; alors qu'avec une quantité de chaux correspondant au rapport $R = 1$, la phase forte à cette température est U_3O_8 ;

— à 900°C, la phase Ca_3UO_6 devient prépondérante. Mais les deux phases restent toujours en présence même à une température supérieure.

Steward et Runciman [14] ont montré que Ca_3UO_6 présente la même structure pseudo-cubique que les tungstates et les molybdates alcalins de formule R_3MO_6 et que les fluorures doubles du type de la cryolithe Na_3AlF_6 . Le paramètre de la maille cubique est $a = 8,3 \text{ \AA}$; la déformation de la symétrie cubique est importante. Tous ces composés n'atteignent la symétrie cubique parfaite que lorsque les dimensions ioniques sont favorables.

B. RÉACTIONS SOUS VIDE.

La dissociation thermique de UO_3 en U_3O_8 intervient rapidement dans les réactions faites sous vide et la fixation ultérieure de l'oxygène ne peut plus se faire. On identifie par radiocristallographie les trois phases signalées ci-dessus, mais l'analyse chimique manifeste une déficience en oxygène. Leur formule est $n \text{CaO} \cdot \text{UO}_{3-x}$.

1° CaU_2O_7 .

Nous n'obtenons pas ce composé en phase pure et la détermination de x n'est pas très précise. Il semble que la formule limite soit $\text{CaU}_2\text{O}_{6,8}$.

Au-dessus de 900°C la décomposition est plus complète et nous arrivons à un composé où la valence de l'uranium est 5; il a pour formule CaU_2O_6 [15]; sa structure est du type fluorine, très proche de celle de UO_2 , le paramètre de la maille est $a = 5,38 \text{ \AA}$.

2° CaUO_4 .

La couleur du composé obtenu sous vide est différente de celle du composé stœchiométrique qui est jaune alors que le premier est vert. Les pertes de poids et l'analyse chimique montrent la formation d'un composé non stœchiométrique UO_{4-x}Ca ; dans ce cas, x est déterminé avec une certaine précision $0,4 < x < 0,5$.

a. PERTES DE POIDS :

Prise d'essai (mg).	dp (mg).	dp (%).	x .
1 240.....	28	2,2	0,45
891.....	22	2,4	0,51
2 927.....	69	2,3	0,49

b. ANALYSE CHIMIQUE. — Après dissolution de l'uranate, la séparation et le dosage de l'uranium et du calcium se font par la méthode indiquée précédemment :

prise 289,1 mg :

$\text{Ca} = 11,8\%$, $\text{U} = 71\%$;

prise 314,4 mg :

$$\text{Ca} = 11,9\%, \quad \text{U} = 71,3\%.$$

Les compositions théoriques sont :

$$\begin{aligned} \text{CaUO}_4 \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{U} = 69,59\% \\ \text{Ca} = 11,7\% \\ \text{O} = 18,71\% \end{array} \right. & \quad \text{CaUO}_{3,66} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{U} = 70,69\% \\ \text{Ca} = 11,88\% \\ \text{O} = 17,43\% \end{array} \right. \\ \text{CaUO}_{3,5} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \text{U} = 71,26\% \\ \text{Ca} = 11,98\% \\ \text{O} = 16,76\% \end{array} \right. \end{aligned}$$

La différence essentielle est sur le dosage de l'uranium. Pour éviter les pertes et pour avoir le pourcentage en uranium avec le plus de précision possible, nous avons dosé l'uranium seul : précipitation de l'uranate d'ammonium dans la solution du produit obtenu par l'ammoniaque N, floculation par ébullition, puis lavage du précipité par une solution de chlorure d'ammonium à 10 %. On termine en calcinant à 750°C pendant 2 h.

Le tableau suivant donne les titres en uranium. On a pris comme pourcentage de calcium la moyenne des mesures effectuées par la première méthode utilisée : $\text{Ca} = 11,85\%$.

Poids d'uranate (mg).	Poids de précipité calciné en U_3O_8 .	Poids de l'uranium (mg).	U	Formule.
290.....	243,4	206,4	71,17	$\text{CaUO}_{3,52}$
512,3.....	430,8	365,3	71,3	$\text{CaUO}_{3,50}$
310,4.....	259	219,6	70,9	$\text{CaUO}_{3,60}$

c. DIAGRAMMES DE RAYONS X :

UO_4Ca				$\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$			
<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$
5,85	F +	1,955	f	5,85	F +	—	—
5,44	f	1,935	f				
4,83	f	1,92	F			1,93	F
3,34	f + +					1,897	m
3,30	F	1,82	F +	3,30	F	1,83	F
3,16	f + +	1,66	m			1,66	f
3,11	TF	1,64	F —	3,12	TF	1,646	m
2,99	f	1,605	F +			1,612	F
2,905	F —	1,554	m	2,91	F	1,554	m
2,65	F	1,503	f +	2,66	F	1,516	f
2,415	F —	1,451	f +	2,42	m	1,453	tf
1,99	m +	1,431	m —	2,00	f +	1,440	f +

Le cliché de UO_4Ca est plus complexe que celui de $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$. En plus d'un certain nombre de raies supplémentaires d'intensité faible, il montre deux doublets pour les raies fortes 3,30 et 3,11. Le cliché de UO_4Ca est le même que celui de l'uranate étudié par Zachariasen, obtenu par chauffage à 1000°C entre U_3O_8 et un excès de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

d. RÉACTIONS EN TUBE SCELLÉ. — Pour limiter la dissociation de UO_3 , nous avons fait les réactions en tube de silice scellé sous vide. La perte d'oxygène est moins importante que dans les réactions précédentes faites sous vide continu. L'analyse du composé obtenu montre que sa formule chimique est intermédiaire entre celle du composé stœchiométrique UO_4Ca et celle du composé obtenu sous vide qui présente la plus grande déficience en oxygène $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$.

L'analyse indique une composition proche de $\text{UO}_{3,7}\text{Ca}$.

Les diagrammes de rayons X montrent l'apparition des deux doublets caractéristiques du composé UO_4Ca .

e. OXYDATION DU COMPOSÉ $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$. — Le composé $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$ vert est chauffé jusqu'à 1100°C , sous courant d'oxygène, avec détermination de son augmentation de poids. Il devient jaune en surface, mais sans augmentation de poids notable. Le cliché de rayons X montre cependant l'apparition des deux doublets. Nous devons avoir une fixation très faible d'oxygène.

Un chauffage à 1300°C pendant 4 h de $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$ n'a pas permis de fixer de l'oxygène sur ce composé.

3° Ca_3UO_6 .

Pour ce composé la détermination n'est pas très précise, les pertes de poids permettent de penser que la formule limite est $\text{Ca}_3\text{UO}_{3,8}$.

3. Système $\text{CaO}-\text{UO}_2$.

a. GÉNÉRALITÉS. — Les rayons ioniques de Ca^{++} et U^{4+} sont quasiment identiques (1,06 Å). Il y a donc possibilité de formation d'une structure fluorine présentant des lacunes en oxygène, en remplaçant $\text{U}^{4+} + 2\text{O}$ par $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$.

Alberman et ses collaborateurs [7] ont vérifié cette hypothèse et montré que l'oxyde UO_2 forme avec la chaux une solution solide de structure cubique type fluorine avec des lacunes en oxygène. La solution solide saturée contient 47 mol % de chaux à la température eutectique : 2080°C . La concentration en chaux tombe à 20 mol % à 1650°C .

Ces auteurs ont observé un arrangement ordonné des lacunes au-dessous de 1750°C ; la solution solide devient instable par rapport à un oxyde intermédiaire de formule CaUO_3 . Ils ont de plus signalé l'existence dans ce système d'un deuxième oxyde Ca_2UO_4 .

b. TECHNIQUE. — Une première série d'expériences a été faite jusqu'à 1450°C. Le tube laboratoire est un réfractaire « pythagoras » dans lequel on peut réaliser un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure; les températures sont repérées par un couple Pt/Pt-rhodium. Le four électrique à résistance de carbone est du type Chaudron-Garvin, avec refroidissement par eau.

Au-dessus de 1450°C, les expériences sont effectuées dans un tube en alumine frittée. Les températures sont repérées avec un pyromètre optique de Ribaud, à disparition de filament.

C'est en opérant à température inférieure, limitée à 1300°C, et en utilisant des tubes de silice, scellés sous vide, que nous avons obtenu les réactions les plus complètes.

c. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — 1° Jusqu'à 1200°C aucune phase nouvelle n'apparaît. La chaux entre en solution solide dans UO_2 , le paramètre de la maille ne varie pas de façon appréciable.

2° Une réaction s'amorce vers 1200°C; elle donne un nouveau composé U-Ca-O : phase X. Une élévation de température n'a pas d'influence très importante sur la vitesse de la réaction. A 1450°C, ce composé n'est obtenu qu'en phase faible; UO_2 est toujours en phase forte. Une augmentation de la durée de chauffe ne permet pas d'arriver à une réaction plus complète. Seule une augmentation de la quantité de chaux permet d'améliorer un peu le rendement.

Le tableau suivant représente l'intensité relative des phases en présence en fonction de la concentration en chaux par une chauffe de 1 h à 1450°C :

$R = \frac{\text{CaO}}{\text{UO}_2}$	UO_2	Phase X.
1.....	F	f
2.....	F	f
4.....	F	f +
6.....	m	m

3° Le rendement de la réaction a été amélioré en opérant à 1300°C en tube scellé. Pour une proportion équimoléculaire ($R = 1$), le nouveau composé est en phase moyenne; il reste cependant une grande quantité de bioxyde d'uranium n'ayant pas réagi.

Une amélioration du rendement a été aussi obtenue en partant directement du carbonate de calcium; la chaux produite par dissociation de ce dernier au sein du mélange mis en jeu est plus réactive.

4° Aucune autre phase U-Ca-O n'est obtenue dans tout le domaine de concentration en chaux.

d. ÉTUDE DU NOUVEAU COMPOSÉ. — 1° Détermination de la formule. — La phase X n'a pas pu être obtenue pure. Elle est toujours mélangée

à du bioxyde d'uranium et de la chaux. Les différentes solubilités de ces trois corps dans les acides considérés permettent de les séparer.

L'excès de chaux est dissous dans l'acide acétique dilué à 10 %. La phase X est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré à 15°C alors que UO_2 ne l'est pas. La solution chlorhydrique verte est caractéristique des sels de U IV; l'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique montrent que le résidu est bien UO_2 .

Les pertes de poids, après solubilisation des différents constituants du mélange, indiquent avec le dosage chimique de l'uranium et du calcium dans la solution chlorhydrique que la composition correspond à CaUO_3 .

Le rendement de la réaction varie entre 20 et 35 %, suivant les modalités de l'expérience.

Exemple : Prise de produit, $P_1 = 351$ mg :

$$\text{Ca O} = 60,3 \text{ mg}, \quad \text{UO}_2 = 290,7 \text{ mg};$$

— après dissolution dans l'acide acétique, la perte de poids est $P_2 = 40$ mg; $60,3 - 40 = 20,3$ mg CaO ont donc réagi, ce qui donne $R = 34$ %;

— après dissolution dans l'acide chlorhydrique à froid, le résidu UO_2 pèse $P_3 = 191$ mg; $99,7$ mg UO_2 ont donc réagi, ce qui donne un rapport moléculaire

$$\frac{\text{Ca O}}{\text{U O}_2} = 0,98.$$

Dans la solution chlorhydrique, les dosages de l'uranium et du calcium donnent

$$\text{U} = 72 \%, \quad \text{Ca} = 13 \%,$$

ce qui correspond à la composition CaUO_3 , la composition théorique étant

$$\text{CaUO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{U} = 73,01 \%, \\ \text{Ca} = 12,27 \%, \\ \text{O} = 14,72 \%. \end{array} \right.$$

2° Oxydation du mélange $\text{UO}_2 + \text{UO}_3\text{Ca}$. — Après élimination de l'excès de chaux, le mélange réactionnel ne contient plus que UO_2 et UO_3Ca . Une oxydation, suivie à la thermobalance dans l'air, permet de distinguer deux parties très nettes dans la courbe; une première augmentation de poids a lieu de 200 à 500°C et une deuxième de 650 à 800°C.

On peut interpréter ces deux courbes en disant que le bioxyde d'uranium très facilement oxydable s'oxyde le premier, tandis que UO_3Ca ne s'oxyde qu'ensuite. Une oxydation sous courant d'oxygène ne donne qu'une seule courbe, UO_3Ca s'oxydant plus rapidement dans ces conditions.

Les diagrammes de rayons X montrent bien l'oxydation de UO_2 en U_3O_8 et celle de UO_3Ca en UO_4Ca .

Les augmentations de poids, 4 % pour la première et 4,9 % pour la deuxième le confirment (théorie : 3,95 et 5 %).

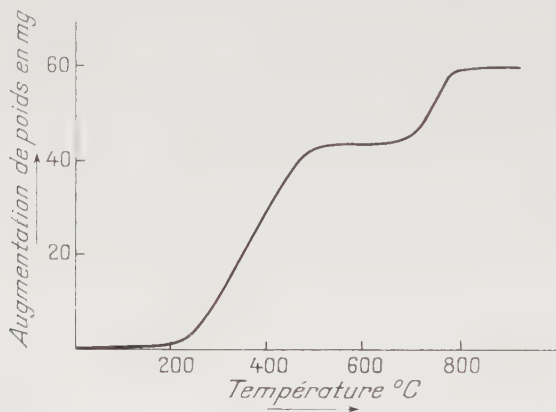


Fig. 1.

Exemple : Mélange réactionnel 1 UO_2 + 1 CO_3Ca :

$$P_1 = 1804; \quad \text{UO}_2 = 1494 \text{ mg}, \quad \text{CaO} = 310 \text{ mg}.$$

L'acide acétique dilué solubilise 238 mg de CaO , 72 mg de CaO ont réagi, soit $R = 23 \%$.

Il reste 1566 mg de produit :

$$\text{UO}_2 = 1150 \text{ mg}, \quad \text{UO}_3\text{Ca} = 416 \text{ mg}.$$

L'augmentation de poids relative au premier palier est de 43 mg, la valeur théorique pour UO_2 serait 46 mg.

Celle qui correspond au deuxième palier est de 15 mg. Si l'on admet la formation de $\text{UO}_{3,5}\text{Ca}$ (ce qui est normal puisqu'on opère dans l'air; on aboutit à la formation du composé non stœchiométrique), en effet l'augmentation de poids devrait être de 3 %, soit 13 mg.

3° *Diagramme de rayons X de UO_3Ca :*

$d.$	I_a	$d.$	I_b	$d.$	I_c
4,85.....	m —	2,525.....	f	1,713.....	F
4,73.....	m —	2,48.....	f	1,693.....	tf
4,14.....	TF	2,37.....	f	1,672.....	F —
2,98.....	m	2,07.....	F —	1,495.....	ttf
2,93.....	TTf	1,88.....	f	1,471.....	m
2,88.....	m	1,85.....	F —	1,393.....	f
2,595.....	ttf	1,82.....	f	1,382.....	m

II. — SYSTÈME TERNAIRE U-V-O.

1. Généralités.

Le système U-V-O n'a fait l'objet jusqu'alors d'aucune étude. Il a cependant une grande importance dans la chimie de l'uranium; en effet, les vanadates d'uranium constituent un groupe très important parmi les minerais secondaires d'uranium. Les éléments U et V ont des comportements chimiques voisins; ils sont associés très souvent et U et V coexistent le plus fréquemment avec des éléments alcalins ou alcalino-terreux.

Le minerai le plus important est la carnotite, vanadate d'uranyle et de potassium hydraté, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$; ses gisements constituent aux États-Unis la principale ressource minière en uranium et en vanadium. On trouve parmi les plus importants, la tyuyamunite $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 2nH_2O$, la francevillite $(Ba-Pb)(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$. L'uvanite de formule incertaine (on indique $U_2V_6O_{21} \cdot 15H_2O$), et ferghanite $U(VO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sont des minerais très rares.

Berzelius [16] signale la préparation d'un vanadate d'uranyle. Un composé $(UO_2)_2V_2O_7$ a été mis en cause dans un mode de dosage du vanadium (Duval et Morette) [17].

Nos connaissances sur les composés U-V-O sont réellement très limitées. Nous avons entrepris une étude de ce ternaire en recherchant les réactions possibles dans l'état solide entre les divers oxydes d'uranium et ceux de vanadium.

Ces réactions dans l'état solide sont faites suivant la technique opératoire usuelle; les mélanges d'oxydes finement broyés sont comprimés sous une pression de 10 t/cm^2 . La pastille obtenue, placée dans une nacelle réfractaire, est portée dans un tube laboratoire en pythagoras dans lequel le chauffage contrôlé se fait soit sous atmosphère d'oxygène soit sous vide.

Le trioxyde d'uranium donne de nombreuses réactions avec l'hémipentaoxyde de vanadium V_2O_5 , et avec le bioxyde VO_2 . Le bioxyde d'uranium UO_2 , au contraire ne se combine pas avec les oxydes de vanadium; il se laisse cependant oxyder par certains oxydes dans des conditions qui seront précisées.

a. PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES. — 1° Les oxydes d'uranium ont été préparés suivant les méthodes décrites au chapitre précédent.

2° L'hémipentaoxyde de vanadium employé est un produit commercial titrant 99,6 % de V_2O_5 .

Le bioxyde VO_2 est préparé comme l'indique Berzelius [18]; un chauffage d'un mélange équimoléculaire d'hémipentaoxyde et de sesquioxyde,

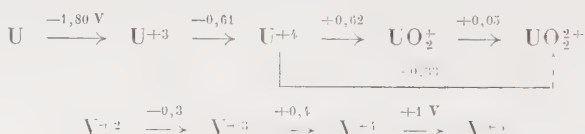
à 900°C sous vide pendant 96 h, permet d'obtenir le bioxyde pur et bien cristallisé.

Le sesquioxyde V_2O_3 est préparé par réduction de l'hémipentaoxyde V_2O_5 par l'hydrogène purifié. Pour ne pas dépasser le point de fusion de V_2O_5 , il faut faire un chauffage préalable à 600°C pendant 2 h; la réduction est achevée par un chauffage à 1000°C pendant 6 h. Le sesquioxyde obtenu est très pur et bien cristallisé.

b. ANALYSE CHIMIQUE. — Nous utilisons une méthode potentiométrique. Cette méthode a le double avantage de permettre un dosage simultané de l'uranium et du vanadium et d'indiquer le degré d'oxydation de ces deux éléments.

Après dissolution du produit, nous faisons la réduction par passage très lent de la solution dans une colonne contenant de l'amalgame de zinc. Le vanadium est réduit jusqu'à la valence 3 et l'uranium jusqu'à la valence 4. L'uranium peut être partiellement réduit jusqu'à la valence 3; pour passer à la valence 4, beaucoup plus stable, un barbotage à l'air pendant 5 mn est suffisant. Nous oxydons ensuite la solution obtenue par une solution de sels de Ce IV décimale.

Les potentiels d'oxydoréduction sont :



La courbe suivante montre cette double oxydation.

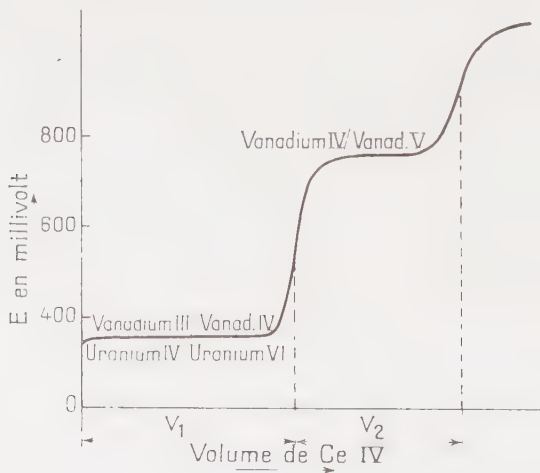


Fig. 2.

Le premier palier représente le passage de la valence 3 à la valence 4 pour le vanadium et 4 à 6 pour l'uranium. Le deuxième palier indique le passage du vanadium 4 au vanadium 5.

La solution oxydante décimale correspond pour 1 cm³ à 5,09 mg de vanadium et 11,91 mg d'uranium.

Le volume V₂ correspond au vanadium; la différence V₁ — V₂ correspond à l'uranium.

Ce dosage utilise un potentiomètre pH-mètre Tacussel avec une électrode en platine, l'autre étant constituée par une solution de chlorure de potassium saturée.

2. Système V₂O₅-UO₃.

Nous y avons caractérisé plusieurs composés. En opérant sous courant d'oxygène, l'uranium et le vanadium sont à la valence maximale; en opérant sous vide, le vanadium est à une valence inférieure à 5.

A. RÉACTIONS SOUS COURANT D'OXYGÈNE.

a. TECHNIQUE. — Les mélanges sont broyés au mortier d'agate et comprimés sous une pression de 10 t/cm². Les réactions sont faites sous un courant d'oxygène. La température optimale pour que la réaction soit complète est de 650°C. Une durée de chauffe de 1 h est suffisante.

b. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Le schéma suivant représente le système à la température de 650°C :

	Phase I		Phase II	
U ₃ O ₈ + I		I + II		II + V ₂ O ₅
UO ₃	33,3		50	V ₂ O ₅ mol %

En partant de l'oxyde d'uranium, par addition progressive d'hémi-pentaoxyde de vanadium dans le mélange réactionnel, on trouve successivement :

1° un domaine biphasé allant jusqu'à 33,3 % de V₂O₅. Il s'agit d'un mélange variable d'oxyde d'uranium U₃O₈ et de phase I;

2° pour 33,3 % de V₂O₅, une phase unique existe : UVO_{3,5}, soit 2UO₃.V₂O₅;

3° de 33,3 à 50 % de V₂O₅, un domaine biphasé correspond à un mélange des phases I et II;

4° pour 50 % de V₂O₅, nous avons une phase unique II : UV₂O₈, soit UO₃.V₂O₅;

5° au-delà de 50 % de V_2O_5 , nous avons un domaine biphasé, phase II et V_2O_5 .

c. OBTENTION DE COMPOSÉS SIMILAIRES A PARTIR DE L'OXYDE U_3O_8 .

— Le mode opératoire est le même que précédemment. La réaction a lieu à 650°C sous un courant d'oxygène.

L'analyse radiocristallographique donne des diagrammes de poudre identiques à ceux des composés précédents; l'analyse chimique indique une composition identique. Les augmentations de poids correspondent à la fixation d'oxygène faisant passer de U_3O_8 à UO_3 ; les produits de la réaction sont bien les composés stœchiométriques $UVO_{3,5}$ et UV_2O_8 .

Les tableaux suivants donnent les augmentations de poids.



Poids de produit (g).	Augmentation de poids (mg).	dp (%)	Poids de produit (g).	dp (mg).	dp (%)
5,9656.....	65	1,1	6,2167.....	60	0,97
12,6560.....	178	1,4	6,5110.....	71	1,1
7,4781.....	104	1,4	8,9862.....	90	1

d. ANALYSE CHIMIQUE. — Compositions théoriques :

$$UVO_{3,5} \begin{cases} U = 63,13\% \\ V = 13,53\% \\ O = 23,34\% \end{cases} \quad UV_2O_8 \begin{cases} U = 50,86\% \\ V = 21,79\% \\ O = 27,35\% \end{cases}$$

Résultats expérimentaux.

(L'oxygène est obtenu par différence.)

$UVO_{3,5}$.

Prise (mg).	V_2 (cm ²).	V_1 (cm ²).	$V_1 - V_2$.	% U.	% V.	% O
150.....	4,1	12	7,9	62,7	13,9	23
200.....	5,4	15,9	10,5	62,5	13,7	23,8
300.....	8	24	16	63,5	13,6	22,9

UV_2O_8 .

Prise (mg)	V_2 (cm ²).	V_1 (cm ²).	$V_1 - V_2$.	% U.	% V.	% O
150.....	6,5	12,9	6,4	51,2	21,9	26,8
200.....	8,6	17	8,4	50	21,8	28,2
300.....	13	25,7	12,7	50,3	21,9	27,8

UVO _{8,5} .				UV ₂ O ₈ .			
<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$
5,61	m	2,20	f	7,74	m	2,07	f
4,90	f + +	2,15	f	5,97	m	2,02	f
4,57	F	2,115	f	5,00	F	1,975	f
4,17	f +	2,07	ttf	4,62	f +	1,955	f
3,94	ttf	2,025	f	3,94	f	1,925	tf
3,58	F	1,985	tf	3,84	F	1,90	tf
3,41	f +	1,945	f + +	3,67	F	1,86	f
3,30	ttf	1,915	f	3,34	f +	1,84	f
3,16	f +	1,90	f	3,12	f +	1,76	f
3,08	f + +	1,875	f	2,97	f	1,728	f
2,93	m	1,855	f	2,77	F —	1,71	f
2,80	m	1,795	f	2,67	ttf	—	—
2,63	f +	1,77	f	2,62	f	—	—
2,58	f +	1,75	f	2,57	f +	—	—
2,42	ttf	1,70	f	2,315	f +	—	—
2,405	f	1,65	f	2,20	f +	—	—
2,36	f	1,59	f + +	2,15	f	—	—
2,325	tf	1,499	f + +	—	—	—	—
2,27	f	1,483	f + +	—	—	—	—

B. RÉACTIONS SOUS VIDE.

a. TECHNIQUE. — On opère à 650°C sous vide secondaire, après un dégazage d'une demi-heure à 400°C.

b. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Le schéma suivant représente le système à 650°C. La durée de chauffe est de 1 h. Les produits obtenus sont identiques que nous partions de UO₃ ou de U₃O₈.

Phase I		Phase II	
U ₃ O ₈ + I	I + II	II + V ₂ O ₅	
UO ₃	33,3	60	V ₂ O ₅ mol %

On trouve successivement en ajoutant progressivement l'hémi-pentaoxyde de vanadium à l'oxyde d'uranium :

1° jusqu'à 33,3 % de V₂O₅, un domaine biphasé comportant un mélange variable de U₃O₈ et de phase I;

2° pour 33,3 % de V₂O₅, une phase unique UVO₅;

3° de 33,3 à 60 % de V₂O₅, un domaine biphasé correspondant à un mélange de phases I et II;

4° pour 60 % de V₂O₅, une phase unique : UV₃O₁₀;

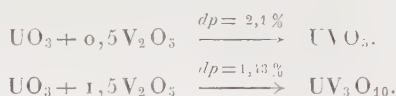
5° au-delà de 60 % de V₂O₅ se trouve un domaine biphasé, phase II et V₂O₅.

c. ÉTUDE DES DEUX COMPOSÉS OBTENUS, I ET II. — Les réactions entre UO_3 ou U_3O_8 et l'oxyde V_2O_5 se font avec des pertes de poids qui donnent des indications très utiles sur la composition globale des produits obtenus. Après mise en solution de ces produits dans l'acide sulfurique concentré, l'application de la méthode potentiométrique précédemment décrite permet de déterminer la teneur en uranium et en vanadium. Cette méthode permet aussi de connaître la valence des éléments dans la solution.

1° *Pertes de poids.* — A partir de l'oxyde UO_3 , les pertes suivantes s'observent respectivement pour les deux composés :

Phase I.			Phase II.		
Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).	Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).
1,552.....	31	2	2,144.....	32	1,5
2,320.....	48,5	2,1	5,120.....	77	1,5
0,941.....	21	2,2	3,413.....	48	1,4

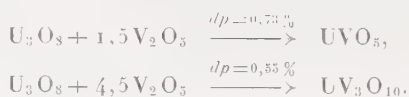
Ces pertes de poids sont en faveur des formules UVO_3 pour I et UV_3O_{10} pour II.



— A partir de U_3O_8 , on a les pertes de poids suivantes :

Phase I.			Phase II.		
Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).	Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).
3,9061.....	30	0,78	8,129.....	40	0,5
12,476.....	87,5	0,7	5,339.....	32	0,5
2,501.....	17,8	0,71	7,620.....	34	0,45

Ces pertes de poids correspondent, elles aussi, à UVO_3 et UV_3O_{10} .



2° *Dosages de l'uranium et du vanadium :*

Poids de produit (mg).	V_2 (cm ³).	V_1 (cm ³).	$V_1 - V_2$.	% V.	% U.	% O.
100.....	2,7	8,1	5,4	13,75	64,2	22,05
200.....	5,5	16,5	11	14	65,5	20,50
400.....	11,1	33,1	21,8	14,4	64,9	21,70

Ces résultats, pour le composé I, correspondent à UVO_5 :

$$\text{Composition théorique.} \begin{cases} \text{U} = 64,5\% \\ \text{V} = 13,8\% \\ \text{O} = 21,7\% \end{cases}$$

Le composé II donne le tableau suivant :

Poids de produit (mg).	V_2 (cm ³).	V_1 (cm ³).	$V_1 - V_2$.	% V.	% U.	% O.
100.....	5,5	9,1	3,6	28	42,8	29,2
200.....	11,2	18,2	7	28,5	41,7	29,8
400.....	21,6	36,4	14,8	27,5	44	28,5

Ces résultats correspondent, pour le composé II, à UV_3O_{10} :

$$\text{Composition théorique.} \begin{cases} \text{U} = 43,27\% \\ \text{V} = 27,82\% \\ \text{O} = 28,91\% \end{cases}$$

3° *Détermination de la valence des éléments.* — Après avoir dissous les composés dans l'acide sulfurique concentré, nous oxydons par une solution de sulfate de cérium IV décimale, en suivant l'oxydation au potentiomètre.

Pour le composé UVO_5 , un seul palier est marqué à 750 mV et correspond à l'équilibre $\frac{V_4}{V_3}$. La longueur du palier montre que tout le vanadium est à la valence 4. L'uranium, en solution, est à la valence 6. Ce résultat sera confirmé par l'étude du système $\text{VO}_2\text{-UO}_3$.

UVO_5 .				UV_3O_{10} .			
$d.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d.$	$\frac{I}{I_0}$.
6,21	m	1,955	f +	5,64	F	2,00	f +
4,67	f +	1,895	tf	4,80	F —	1,975	ttf
4,14	m +	1,80	f	4,00	F	1,935	tf
3,61	f +	1,785	f + +	3,38	m +	1,915	tf
3,43	m —	1,722	tf	3,16	m +	1,86	tf
3,10	F	1,672	tf	2,99	TF	1,845	tf
3,00	tf	1,650	tf	2,91	m	1,728	F —
2,83	f +	1,64	tf	2,83	ttf	1,666	f
2,75	f +	1,596	f	2,45	ttf	1,646	tf
2,63	tf	1,563	tf	2,405	F —	1,611	f +
2,49	m	1,554	tf	2,24	m +	1,582	f +
2,35	f + +	1,55	f	2,17	m +	1,495	f +
2,24	tf	1,512	f	2,14	tf	1,396	f +
2,06	f +	1,459	tf	2,105	ttf	1,337	f
2,035	f +	1,429	tf	2,07	m +	1,301	f +
1,98	f +	1,418	tf				

Pour le composé UV_3O_{10} , un seul palier s'observe aussi au même voltage que précédemment (750 mV). La longueur du palier montre que seule une partie du vanadium est à la valence 4. Avec un poids de produit initial de 56 mg, 19 mg de vanadium sont à la valence 4; donc 37 mg de vanadium sont à la valence 5. L'uranium est à la valence 6. Cela semble correspondre à la formule $UO_3(V_2O_5.VO_2)$.

3. Système VO_2 - UO_3 .

a. TECHNIQUE. — La réaction est faite en tube de silice scellé sous vide. Ce mode opératoire est utilisé pour éviter la thermolyse de UO_3 . La température choisie est encore 650°C.

b. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — L'existence d'un composé unique est confirmée. Il est obtenu en phase pure pour une proportion équimoléculaire des deux oxydes. Ce composé a le même cliché de rayons X que UVO_3 . De part et d'autre de cette composition, se montrent deux domaines biphasés comportant, l'un l'oxyde d'uranium et la phase I, l'autre VO_2 et la phase I.

c. ANALYSE POTENTIOMÉTRIQUE. — La méthode potentiométrique précédente révèle que dans la solution l'uranium est à la valence 6 et le vanadium à la valence 4.

En réduisant la solution sulfurique du composé par l'amalgame de zinc et en faisant un nouveau dosage, nous déterminons les quantités d'uranium et de vanadium; celles-ci correspondent bien à la formule UVO_3 .

d. RÉACTIONS AVEC U_3O_8 . — Les réactions faites avec U_3O_8 et VO_2 sous vide nous ont permis d'obtenir un composé ayant un diagramme de rayons X identique à celui de UVO_3 . Les pertes de poids de la réaction sont nulles, ce qui conduit à la formule $UVO_{4,66}$; cette réaction est beaucoup plus lente que celle qui met en jeu UO_3 . Il faut une durée de chauffe très longue pour avoir une réaction complète.

Nous retrouvons ce qui s'est déjà présenté avec l'uranate de calcium UO_4Ca : deux composés ont le même cliché de rayons X, l'un ayant une composition stœchiométrique, l'autre présentant des lacunes en oxygène.

4. Relations de filiation entre ces divers composés.

Les réactions faites dans le système U-V-O ont montré la formation de quatre composés : deux, avec la valence maximale des éléments U et V, de formules $UVO_{3,5}$ et UV_2O_8 et deux composés de l'uranium 6 mais avec une valence du vanadium entièrement ou partiellement 4, de formules UVO_3 et UV_3O_{10} .

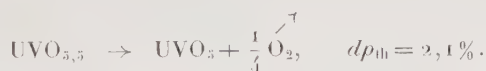
Nous avons cherché à relier les uns aux autres ces composés en essayant une dissociation thermique des composés à valence supérieure et une oxydation des composés à valence inférieure.

a. DISSOCIATION THERMIQUE SOUS VIDE. — Les composés $\text{UVO}_{3,5}$ et UV_2O_8 sont chauffés à 650°C sous vide (10^{-1} mm de mercure) pendant 1 h. Les produits obtenus sont noirs alors que les composés initiaux sont vert et jaune vert.

Les pertes de poids sont les suivantes :

Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).	Prise d'essai (g).	dp (mg).	dp (%).
1,470.....	34	2,3	2,122.....	38	1,8
3,207.....	68	2,1	4,309.....	69	1,6
2,079.....	44	2,1	3,674.....	62	1,7

L'analyse radiocristallographique et l'analyse chimique montrent que pour le premier composé on a la réaction



Pour connaître l'allure de la réaction, nous avons suivi la variation de pression créée par l'oxygène dégagé (fig. 3) :

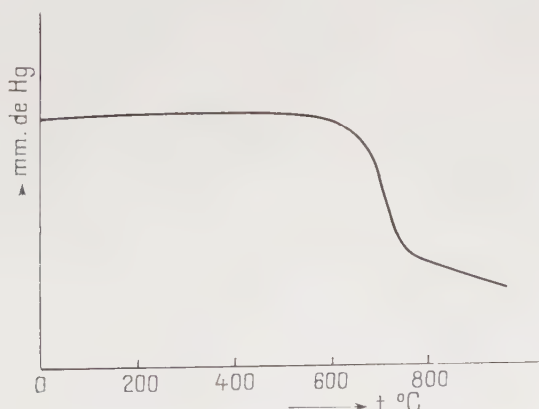


Fig. 3.

La dissociation thermique du composé UV_2O_8 , effectuée dans les mêmes conditions, se révèle plus complexe. L'analyse radiocristallographique montre la coexistence de deux phases : UVO_3 et UV_3O_{10} .

Les pertes de poids indiquent le départ d'une demi-molécule d'oxygène lorsqu'on part de deux molécules de UV_2O_8 . Ces résultats conduisent à écrire comme suit la réaction de thermolyse :



b. OXYDATION DES COMPOSÉS A VALENCE INFÉRIEURE. — Les composés UVO_5 et UV_3O_{10} s'oxydent facilement sous courant d'oxygène. UVO_5 donne ainsi $UVO_{5,5}$; l'oxydation commence vers $500^\circ C$, croît rapidement jusqu'à $650^\circ C$, température où elle s'arrête. Au-delà $UVO_{5,5}$ fond.

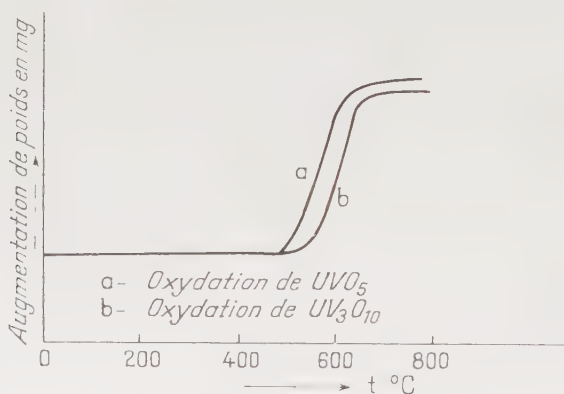


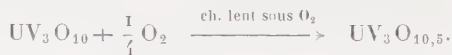
Fig. 4.

Le composé UV_3O_{10} se comporte d'une manière plus complexe. L'oxydation commence vers $550^\circ C$. Suivant la vitesse de chauffe, les produits obtenus sont différents.

— Si l'oxydation est rapide, UV_3O_{10} se décompose en un mélange de UV_2O_8 et de V_2O_5 :



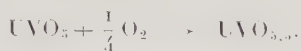
— Une oxydation lente ($30^\circ/h$) donne le composé $UV_3O_{10,5}$ marron :



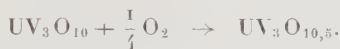
Le diagramme de rayons X ne diffère pas de celui du composé initial UV_3O_{10} . L'analyse chimique correspond à la formule $UV_3O_{10,5}$. Dans ce composé, l'uranium et le vanadium sont à la valence maximale. Ce composé a une très faible stabilité thermique; c'est la raison pour

laquelle nous ne l'avons pas obtenu dans le système $\text{UO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ étudié sous courant d'oxygène.

Les composés UVO_5 et UV_3O_{10} , mis en solution dans l'acide sulfurique 66°Bé, sont oxydés par une solution de permanganate de potassium décinormale. On retrouve la fixation d'un demi-atome d'oxygène par molécule (*voir* tableau suivant).



Poids de produit (g).	Molécule de produit.	Atome d'oxygène	
		fixé.	par molécule.
1,075.....	2,9	1,48	0,51
1,035.....	2,8	1,46	0,52
1,303.....	3,5	1,72	0,49
0,555.....	1,5	0,8	0,53



Poids de produit (g).	Molécule de produit.	Atome d'oxygène	
		fixé.	par molécule.
0,7616.....	1,4	0,7	0,5
0,435.....	0,8	0,44	0,55
0,474.....	0,86	0,49	0,57
0,753.....	1,37	0,695	0,507

5. Réactions d'oxydoréduction entre les oxydes d'uranium et de vanadium.

A. A PARTIR DE UO_3 .

Le stade final de réduction est le bioxyde UO_2 .

1° $\text{UO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$. — Dès 300°C, l'analyse radiocristallographique indique la présence en phase forte de U_3O_8 . Le sesquioxyde de vanadium s'oxyde partiellement en VO_2 .

Lorsque la température atteint 600°C, la réduction est plus poussée et le stade final est UO_2 .

2° $\text{UO}_3 + \text{VO}$. — A 800°C, nous avons en présence $\text{UO}_2 + \text{VO}_2$.

B. A PARTIR DE UO_2 .

1° $\text{UO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. — A 700°C, UO_2 est oxydé en U_3O_8 et V_2O_5 est réduit en VO_2 .

2° $\text{UO}_2 + \text{VO}_2$. — A 1400°C, le bioxyde de vanadium est réduit partiellement en sesquioxyde, tandis que UO_2 absorbe l'oxygène pour donner un composé noir. Les distances interréticulaires caractéristiques

de UO_2 diminuent; en effet, par insertion d'oxygène, le paramètre de la maille passe de 5,469 à 5,439 Å.

3° $\text{UO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$ et $\text{UO}_2 + \text{VO}$. — Il n'y a pas de réaction dans les conditions expérimentales utilisées, les produits expérimentaux restent inchangés.

Ces résultats confirment la très grande stabilité de UO_2 et sa possibilité d'absorber de l'oxygène jusqu'à une composition de $\text{UO}_{2,25}$, en conservant la structure cubique, avec un rétrécissement très faible de la maille.

III. — ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS U-V-O.

Nous avons identifié cinq phases ternaires nouvelles : $\text{UVO}_{3,5}$, UV_2O_8 , $\text{UV}_3\text{O}_{10,5}$, où l'uranium est à la valence 5, UVO_3 où l'uranium est à la valence 6 et le vanadium à la valence 4, UV_3O_{10} où l'uranium est à la valence 6 et le vanadium aux valences 4 et 5.

Les propriétés physiques de ces composés permettent de les classer en deux groupes : celui où le vanadium est à la valence 5 et celui où le vanadium est totalement ou partiellement à la valence 4.

1. Aspect physique et solubilité.

Ce sont des poudres microcristallines. Les composés où la valence du vanadium est 5 sont : $\text{UVO}_{3,5}$ vert, UV_2O_8 jaune vert, $\text{UV}_3\text{O}_{10,5}$ marron; les composés où la valence du vanadium est totalement ou partiellement 4 sont UVO_3 et UV_3O_{10} noirs bleutés.

La solubilité dans les acides (HCl , SO_3H_2) permet de les diviser en deux groupes : les premiers sont solubles dans les acides dilués, alors que les seconds ne le sont que dans les acides concentrés. Le plus difficilement soluble est UVO_3 ; comme pour VO_2 , il faut utiliser SO_3H_2 concentré à chaud.

2. Fusion ou décomposition.

Pour les déterminations des points de fusion nous avons utilisé un four A.D.A.M.E.L. avec une régulation de température (vitesse de chauffe : 150°/h). Le thermocouple est Pt/Pt-Rh 10 %. La différence de potentiel est enregistrée graphiquement sur un millivoltmètre enregistreur M. E. C. I. préalablement étalonné.

Les composés du premier groupe, où le vanadium est à la valence 5, fondent ou se décomposent à une température proche de la température de fusion de V_2O_5 (658°C).

— $\text{UVO}_{5,5}$ se décompose à partir de 750°C . Il se forme une mousse abondante. Dans la masse boursofflée refroidie, on retrouve U_3O_8 dont les paramètres ont légèrement varié; V_2O_5 est entré en solution solide dans le réseau de U_3O_8 . L'analyse radiocristallographique et l'analyse chimique permettent d'écrire cette réaction de décomposition :



— UV_2O_8 fond vers 770°C . Le liquide présente une très grande viscosité, la surfusion est très importante, de l'ordre de 50°C .

— $\text{UV}_3\text{O}_{10,5}$ a une très faible stabilité thermique; chauffé à 600°C il se décompose en UV_2O_8 et V_2O_5 . C'est la raison pour laquelle on ne l'obtient pas directement dans le système $\text{UO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

Le deuxième groupe de composés, où le vanadium est totalement ou partiellement à la valence 4, se comporte différemment; ceci est dû à la présence de VO_2 dont le point de fusion est élevé (1640°C).

— UVO_5 est stable sous vide jusqu'à 1100°C . Au-dessus de cette température il se décompose en oxyde d'uranium et VO_2 .

— UV_3O_{10} se décompose dès 600°C en UVO_5 et V_2O_5 . Ceci confirme le fait que dans UV_3O_{10} le vanadium est aux valences 4 et 5.

3. Étude par spectrographie infrarouge.

L'absence de données spectrographiques sur les composés du vanadium et le faible nombre de données sur ceux de l'uranium ne permettent pas de faire une étude poussée de nos composés. Nous nous sommes arrêtés à la caractérisation du groupement (UO_2) dans nos composés.

Les sels d'uranyle et les oxydes hydratés de l'uranium hexavalent ont fait l'objet de quelques études par spectrographie infrarouge. Conn et Wu [19], Lecomte et Freymann [20], puis Tridot [21] ont caractérisé l'ion (UO_2)⁺⁺ par les fréquences

$$\nu_1 = 860 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 920 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_2 = 210 \text{ cm}^{-1}.$$

L'appareil utilisé ici est un spectrophotomètre Perkin-Elmer, à double faisceau et à prisme de sel gemme; le domaine étudié s'étend de 700 à 4000 cm^{-1} . La poudre, très finement broyée, est dispersée dans du bromure de potassium, dans la proportion de 1 pour 1000. Puis l'échantillon est comprimé sous vide.

Le tableau suivant donne les positions et les intensités relatives des bandes d'absorption observées.

Dans les composés $\text{UVO}_{5,5}$ et UV_2O_8 , on retrouve la bande la plus intense, située à 920 cm^{-1} , caractéristique du groupement (UO_2), ainsi que la bande d'intensité beaucoup plus faible à 850 cm^{-1} .

$UVO_{10,5}$		UV_2O_7		$UV_3O_{10,5}$		UVO_2		UV_3O_{10}	
ν (cm ⁻¹)	I rel.	ν	I.	ν	I.	ν	I.	ν	I.
1630	f +	1600	f	1630	f	1630	f	—	—
1380	m	—	—	—	—	1380	f + +	—	—
1250	tf	—	—	—	—	1250	f	—	—
—	—	—	—	1010	TF	—	—	1000	TF
—	—	—	—	—	—	980	TF	—	—
950	m	—	—	940	m	—	—	940	m
920	F	920	F	—	—	—	—	—	—
850	tf	850	tf	—	—	—	—	—	—
780	m	770	m	—	—	—	—	—	—

Ceci semble montrer la présence du groupement uranyle et permet d'écrire les formules des deux composés sous la forme $(UO_2)_2^{2+} (V_2O_7)^{4-}$ qui serait celle d'un pyrovanadate et $(UO_2)^{2+} (VO_3)_2^{2-}$ qui serait celle d'un métavanadate d'uranyle.

Les spectres des deux composés $UV_3O_{10,5}$ et UV_3O_{10} sont très proches l'un de l'autre; cette remarque rejoint le fait déjà signalé que les diagrammes de rayons X sont très voisins. Le groupement (UO_2) n'est pas apparent dans les spectres de ces composés ni dans celui de UVO_{10} .

4. Étude de la variation de la constante diélectrique dans les systèmes $V_2O_5-UO_3$ et VO_2-UO_3 .

a. GÉNÉRALITÉS. — Des travaux antérieurs — étude sur les titanates de baryum [22], étude du système $CaO-VO_2$ [23] — ont montré qu'on pouvait mettre en évidence les phases existant dans un système ternaire en mesurant la variation de la constante diélectrique.

Dans notre étude, nous traçons le diagramme représentant la variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de trioxyde d'uranium contenu dans le mélange.

Le principe de la méthode de mesure est le suivant :

— le condensateur de mesure (C_M) est introduit dans un circuit « bouchon » comportant une self et une capacité en parallèle, la capacité est composée de deux condensateurs en parallèle, (C_M) et un condensateur variable (C);

— la résonance est réalisée dans le circuit « bouchon » grâce au condensateur variable (C);

— à la résonance, la relation qui lie la fréquence à la capacité et à la self s'écrit :

$$(a) \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{L(C + C_M)}.$$

De plus la somme des capacités est constante :

$$(b) \quad C + C_M = C_{te}.$$

b. TECHNIQUE. — Nous utilisons un appareil « Dekameter » W. T. W. type DKO 3. La fréquence de travail est 1,8 MHz. Un quartz luminescent détecte la résonance du circuit. La cellule de mesure est construite pour déterminer la constante diélectrique des poudres par la méthode dite d'immersion. Cette cellule permet des mesures de 1,8 à 20 avec une précision de 0,5 %.

La cellule de mesure est constituée par les armatures de deux condensateurs cylindriques coaxiaux. Leurs capacités peuvent être égalisées à l'aide d'un trimer T placé sur l'un des circuits. Un inverseur I permet de mesurer successivement la capacité des deux condensateurs. Le cylindre extérieur qui est creux joue la rôle de jaquette thermostatique Th.

Le liquide support utilisé doit satisfaire aux conditions suivantes :

— avoir une constante diélectrique compatible avec les possibilités de la cellule;

— ne pas être solvant de la poudre étudiée et ne pas former avec celle-ci d'association pouvant modifier la valeur de cette constante.

Le liquide support choisi est le benzène.

c. RÉALISATION D'UNE MESURE. — Le benzène utilisé est le produit R. P. pour cryoscopie. Une trace d'eau, modifiant dans de fortes proportions la constante diélectrique, il est distillé sur chlorure de calcium.

La variation de la constante diélectrique du benzène avec la température est donnée par la relation

$$\varepsilon = 2,284 - 0,002 (t - 20).$$

Cette variation est importante; c'est la raison pour laquelle on utilise un thermostat à circulation continue qui permet d'obtenir dans la cellule de mesure une température constante. La température choisie est de 24°C.

La cellule est remplie de benzène. La poudre est versée lentement sur le sommet du cône de distribution (D) qui recouvre le condensateur 1. La poudre se décante lentement et se répartit uniformément dans le condensateur 2. Le cône est retiré, la grille (G) mise en place et le benzène ajouté lentement jusqu'au niveau de la grille. Celle-ci isole les condensateurs des influences électriques extérieures. On attend que l'équilibre thermique soit réalisé et l'on fait la mesure. Les valeurs données par l'échelle du condensateur variable sont proportionnelles à la constante diélectrique. La mesure est faite successivement pour les condensateurs 1 et 2.

Les valeurs N_1 et N_2 enregistrées sont proportionnelles à la capacité des condensateurs.

La relation (b) permet d'écrire :

$$C_1 + C_M = C_2 + (C_M + \Delta C_M).$$

$$C_2 - C_1 = \Delta C_M.$$

ΔC_M représente la variation de capacité du condensateur de mesure due à la modification du milieu diélectrique. On trace la courbe $N_2 - N_1$, c'est-à-dire une fonction de la constante diélectrique, en fonction du pourcentage de UO_3 :

$$N_2 - N_1 = f(\varepsilon) = F (\text{mol. } UO_3 \text{ } \%).$$

d. RÉSULTATS. — Cette méthode de mesure a été appliquée aux systèmes $V_2O_5-UO_3$ et VO_2-UO_3 , dans les deux cas sur une grande quantité de produit, 3 g.

1° $V_2O_5-UO_3$. — La courbe en pointillé se rapporte à des mélanges n'ayant subi aucun traitement thermique, alors que la courbe en trait plein concerne les mélanges chauffés sous courant d'oxygène à 650°C pendant 1 h.

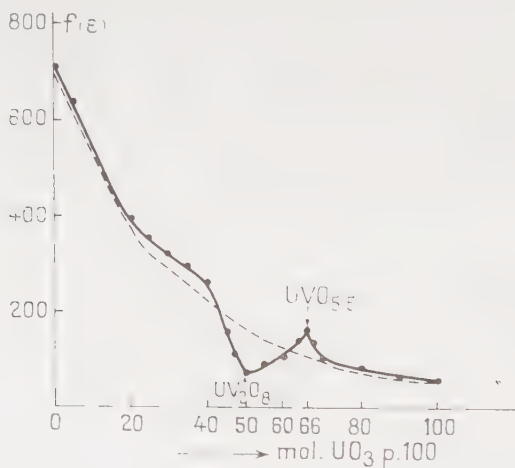


Fig. 5.

La courbe présente un minimum et un maximum. Ceux-ci correspondent respectivement aux composés UV_2O_8 et $UVO_{5,5}$. La mesure de la constante diélectrique permet donc de recouper les données radio-cristallographiques.

2° VO_2-UO_3 . — La courbe en trait plein est relative à des mélanges chauffés sous vide à 800°C pendant 8 h.

Dans ce système, l'analyse radiocristallographique ne nous a donné qu'un seul composé UVO_5 .

Le maximum sur la courbe tracée confirme l'existence d'un seul composé qui correspond à UVO_5 .

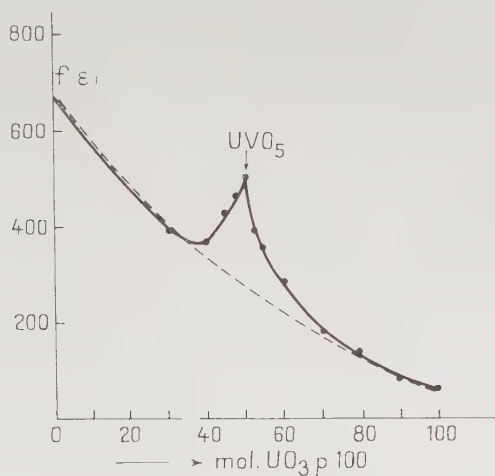


Fig. 6.

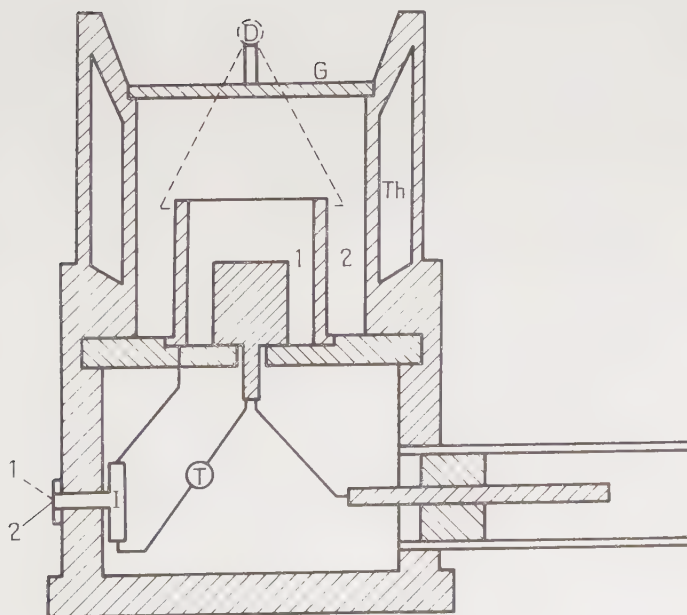


Fig. 7. — Cellule utilisée pour la mesure des constantes diélectriques.

IV. — ÉTUDE DU SYSTÈME TERNAIRE U-Ti-O.

1. Généralités.

Alors que les oxydes des éléments métalliques de petit rayon ionique, tels que le béryllium et l'aluminium, ne donnent avec les oxydes d'uranium ni composé ni solution solide, le bioxyde de titane donne un composé avec UO_3 et un autre avec UO_2 .

Ces deux composés avaient été obtenus avant nous par des méthodes complexes ([24], [25]), mais aucune étude complète du système ternaire n'avait été faite.

Les réactions avec les oxydes de titane à valence inférieure donnent lieu à des oxydoréductions dans l'état solide.

a. PRÉPARATION DES OXYDES DE TITANE. — TiO_2 est obtenu par calcination du précipité de TiO_2 hydraté à 930°C ;

— Ti_2O_3 et TiO sont obtenus par réduction de TiO_2 par le titane métallique à 1450°C pendant 6 h, suivant les réactions

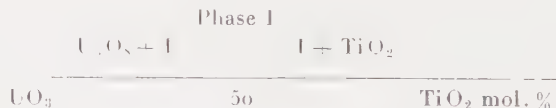


b. ANALYSE CHIMIQUE. — Le titane est séparé de l'uranium par précipitation à l'eau oxygénée 12 vol du peroxyde d'uranyle, à un pH de 3.

Le titane est dosé par gravimétrie : précipitation de l'hydroxyde par ébullition prolongée en milieu ammoniacal; calcination du précipité au-dessus de 700°C .

2. Étude du système UO_3 - TiO_2 .

1° Les réactions sont faites en tube de silice scellé sous vide. A la température de 1000°C , nous avons le système suivant :



En augmentant progressivement la proportion de TiO_2 , on observe les domaines suivants :

— un domaine biphasé comprenant U_3O_8 et la phase I jusqu'à 50 % de TiO_2 ;

— pour 50 % de TiO_2 , on trouve une phase unique de formule UTiO_3 ;

— au-delà de 50 % de TiO_2 , un domaine biphasé comportant la phase I et TiO_2 .

A 1000°C , la réaction de formation de la phase UTiO_3 est longue. Il faut une chauffe de 10 h pour avoir une réaction complète. Une élévation de température ne permet pas d'obtenir une réaction plus rapide.

2° Au lieu d'utiliser l'oxyde UO_3 , on peut aussi utiliser l'oxyde U_3O_8 et opérer sous un courant d'oxygène. En opérant de cette manière, après une chauffe de 10 h à 1000°C , on obtient un composé ayant le même diagramme de rayons X que le précédent.

L'augmentation de poids permet de préciser sa formule.

Prise d'essai (mg).	dp (mg).	dp (%).
790.....	95,5	1,5
1420.....	206	1,45
1783.....	250	1,4

Le composé auquel nous arrivons est UTiO_3 ; en effet l'augmentation de poids théorique est $dp = 1,53\%$.

La même réaction a été faite à l'air; sa vitesse est beaucoup plus lente; après une chauffe à 1000°C pendant 22 h, il y a en plus de la phase UTiO_3 une proportion importante de U_3O_8 .

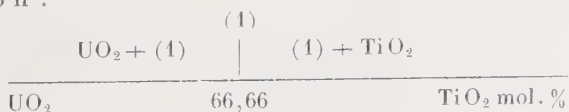
Diagramme de rayons X du composé UTiO_3 .

d .	I_n .	d .	I_n .	d .	I_n .
4,90.....	F	2,45.....	F	1,83.....	f +
4,55.....	f +	2,405.....	f	1,815.....	f +
3,90.....	F	2,28.....	m	1,716.....	tf
3,53.....	f	2,125.....	tf	1,685.....	tf
3,32.....	f + +	1,985.....	f +	1,650.....	F
3,16.....	F	1,945.....	f +	1,582.....	f +
2,85.....	f	1,915.....	tf	1,463.....	f +
2,515.....	ttf.	1,88.....	tf		

3. Étude du système $\text{UO}_2\text{-TiO}_2$.

Les réactions sont faites sous vide primaire et secondaire (10^{-3} mm de mercure). Comme pour la plupart des réactions comportant UO_2 , il faut faire appel à des températures relativement élevées. Une chauffe à 1000°C , d'une durée de 15 h, ne permet pas d'avoir une réaction complète; il faut monter à 1400°C pour obtenir le produit en phase pure.

Le schéma suivant représente le diagramme à 1400°C après une chauffe de 3 h :



1° jusqu'à 66,66 % de TiO_2 on trouve un système biphasé UO_2 et phase (1);

2° pour 66,66 % de TiO_2 , il y a une phase unique UTi_2O_6 soit $\text{UO}_{2,2}\text{TiO}_2$;

3° au-delà de 66,66 % de TiO_2 se trouve un domaine biphasé comportant la phase (1) et TiO_2 .

Le diagramme de rayons X du composé UTi_2O_6 est le suivant :

$d.$	$\frac{I}{I_0}$	$d.$	$\frac{I}{I_0}$	$d.$	$\frac{I}{I_0}$
6,05.....	m	2,13.....	f	1,611.....	f +
4,73.....	f	2,08.....	f	1,601.....	f
4,29.....	m	2,035.....	f +	1,567.....	tf
3,44.....	TF	2,01.....	f +	1,554.....	tf
3,34.....	m	1,90.....	f + +	1,495.....	f
3,02.....	m	1,875.....	f + +	1,483.....	f
2,90.....	m +	1,79.....	tf	1,457.....	tf
2,77.....	m	1,745.....	f	1,447.....	f
2,525.....	m	1,734.....	tf	1,429.....	f
2,46.....	m +	1,722.....	tf	1,414.....	f
2,415.....	f + +	1,706.....	f	1,382.....	f +
2,29.....	f + +	1,704.....	f	1,376.....	f +
2,27.....	f + +	1,63.....	f +	1,307.....	f

4. Réactions faisant intervenir les oxydes de titane à la valence inférieure.

Toutes ces réactions sont des oxydoréductions dans l'état solide.

A. A PARTIR DE UO_3 .

1° $\text{UO}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3$. — Ces réactions sont faites en tube scellé à 1000°C. Pour une proportion équimoléculaire des deux oxydes, on retrouve en phase forte UO_2 et TiO_2 ; il y a amorce de formation du composé $\text{UO}_{2,2}\text{TiO}_2$:



2° $\text{UO}_3 + \text{TiO}$. — On retrouve en phase forte UO_2 et TiO_2 :



B. A PARTIR DE UO_2 .

Dans les limites de température où l'on opère (1150°C), les oxydes Ti_2O_3 et TiO ne donnent pas de réaction avec UO_2 .

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Ce travail, divisé en quatre parties, porte sur l'étude de quelques réactions, dans l'état solide dans la chimie de l'uranium. Les systèmes étudiés sont : uranium-calcium-oxygène, uranium-vanadium-oxygène, uranium-titane-oxygène.

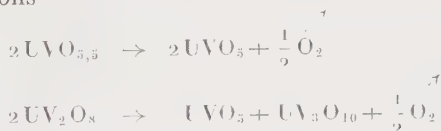
L'identification des produits obtenus dans les réactions entre solides finement broyés et comprimés sous 10 t/cm², en atmosphère gazeuse ou sous vide, a été faite par analyse radiocristallographique et par analyse chimique.

1. Dans le système U-Ca-O, les réactions entre les oxydes UO₃ ou U₃O₈ et la chaux, sous courant d'oxygène, à des températures de 1000°C, ont montré la formation de trois composés : CaU₂O₇, CaUO₄, Ca₃UO₆. Les réactions faites sous vide aboutissent à la formation des composés précédents, présentant une déficience en oxygène plus ou moins importante; CaU₂O₇ perd de l'oxygène jusqu'à la composition CaU₂O₆; ce composé a une structure cristalline différente de celle du composé initial : il est cubique du type fluorine. CaUO₄ donne un composé CaUO_{4-x}; l'analyse chimique permet de préciser la valeur de x : $0,4 < x < 0,5$; les structures de ces deux composés sont très proches. Avec Ca₃UO₆ on arrive à Ca₃UO_{5,8}, sans changer de structure.

Les réactions entre UO₂ et CaO demandent des températures plus élevées, 1300-1500°C. La formation d'un composé CaUO₃ est incomplète; le meilleur rendement de la réaction est de 35 % en opérant en tube de silice scellé sous vide à 1300°C. La détermination de la formule de ce composé a été faite après séparation chimique des constituants du mélange : UO₃Ca, UO₂ et CaO.

2. L'étude du système U-V-O a révélé la formation de cinq composés, tous nouveaux. Sous oxygène, les réactions entre UO₃ et V₂O₅, à 650°C, donnent les composés UVO_{3,5} et UV₂O₈.

La thermolyse sous vide de UVO_{3,5} et UV₂O₈ conduit à UVO₃ et UV₃O₁₀, suivant les réactions



Enfin, UV₃O₁₀ s'oxyde par chauffage lent sous courant d'oxygène en UV₃O_{10,5}.

Une méthode potentiométrique permet le dosage simultané de l'uranium et du vanadium et la détermination du degré d'oxydation des deux éléments. Dans le composé UVO₃, l'uranium est au degré d'oxy-

dation 6 et le vanadium au degré 4. Ce résultat est confirmé par l'étude du système $\text{UO}_3\text{-VO}_2$, en tube scellé sous vide. Dans UV_3O_{10} , le vanadium est partiellement à l'état 4 ($1/3$ de vanadium total), l'autre partie est à l'état 5.

Les oxydes de vanadium V_2O_3 et VO donnent avec UO_3 des réactions d'oxydation-réduction dans l'état solide; il en est de même pour UO_2 et les oxydes V_2O_5 et VO_2 .

3. La solubilité des composés U-V-O dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique permet de distinguer les composés où le vanadium a le degré d'oxydation 5 (solubles dans les acides dilués) et ceux où le vanadium est entièrement ou partiellement au degré 4 (solubles dans les acides concentrés). Les composés du vanadium 5 fondent ou se décomposent à une température relativement basse : $\text{UVO}_{3,5}$ se décompose à 750°C en une solution solide de V_2O_5 dans U_3O_8 ; UV_2O_8 fond vers 770°C ; $\text{UV}_3\text{O}_{10,5}$ est très fragile thermiquement : dès 600°C il se décompose en UV_2O_8 et V_2O_5 . Le composé du vanadium 4, UVO_5 , ne se décompose qu'à partir de 1100°C . UV_3O_{10} se décompose dès 600°C en UVO_5 et V_2O_5 ; ceci confirme que le vanadium est aux valences 4 et 5.

L'étude de ces composés par spectrographie infrarouge permet de caractériser le groupement uranyle (UO_2) dans les composés $\text{UVO}_{3,5}$ et UV_2O_8 .

La variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage d'oxyde d'uranium dans les mélanges $\text{UO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et $\text{UO}_3\text{-VO}_2$, traités thermiquement, permet de confirmer l'existence dans le premier système des composés $\text{UVO}_{3,5}$ et UV_2O_8 et dans le deuxième celle du composé UVO_4 .

4. Dans le ternaire U-Ti-O, deux phases sont mises en évidence : UTiO_5 dans le système $\text{UO}_3\text{-TiO}_2$ et UTi_2O_6 dans le système $\text{UO}_2\text{-TiO}_2$.

Les oxydes Ti_2O_3 et TiO donnent avec UO_3 des réactions d'oxydation-réduction. Avec UO_2 il n'y a pas de réaction dans les limites de température où l'on opère.

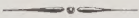
Au total, ce travail montre les différents comportements des oxydes d'uranium dans les réactions à l'état solide avec les oxydes de calcium, de vanadium et de titane. Les réactions avec l'oxyde de calcium mettent en évidence des composés non stœchiométriques. Dans le ternaire U-V-O, la synthèse de plusieurs composés nouveaux est réalisée; certaines propriétés de ces composés sont étudiées. Les réactions avec le bioxyde de titane permettent d'obtenir deux composés. Les oxydes inférieurs de vanadium et de titane donnent lieu à des oxydation-réductions dans l'état solide.

BIBLIOGRAPHIE.

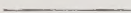
- [1] STOLBA, Z. anal. Chem., t. 3, 1864, p. 74.
- [2] DITTE, C. R. Acad. Sc., t. 95, 1882, p. 988.
- [3] ZEHENTER, Monatsh. Chem., t. 21, 1900, p. 235.

- [4] G. TAMMAN et W. ROSENTHAL, *Z. anorg. allgem. chem.*, t. 156, 1926, p. 20.
 - [5] W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, t. 1, 1948, p. 281.
 - [6] SAMSON et SILLEN, *Ark. kemi Mineral geol.*, A, t. 25, 1947, p. 21.
 - [7] ALBERMANN, BLAKEY et ANDERSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1352.
 - [8] LAMBERTSON et MUELLER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, t. 36, 1953, p. 332.
 - [9] LAMBERTSON, MUELLER et GUNZEL, *J. Amer. Ceram. Soc.*, t. 36, 1953, p. 397.
 - [10] ANDERSON, *Bull. Soc. Chim.*, t. 20, 1953, p. 781.
 - [11] C. ZIMMERMANN, *Ann. Chem.*, t. 12, 1882, p. 216.
 - [12] W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, t. 7, 1954, p. 788.
 - [13] KOVBA, *Izvestia Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.*, t. 3, 1960, p. 219.
 - [14] STEWARD et RUNCIMAN, *Nature*, t. 75, 1953, p. 172.
 - [15] HOEKSTRA et KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 1683.
 - [16] J. J. BERZELIUS, *Ann. Phys. Chem. (Pogg.)*, t. 20, 1830, p. 472.
 - [17] Cl. DUVAL et A. MORETTE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 230, 1950, p. 547.
 - [18] BERZELIUS, *Ann. Chim. Phys.*, t. 47, 1881, p. 337.
 - [19] G. K. T. CONN et C. K. WU, *Trans. Faraday Soc.*, t. 34, 1938, p. 1483.
 - [20] LECOMTE et FREYMANN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 8, 1941, p. 622.
 - [21] TRIDOT, *Thèse doctorat ès sciences*, Paris, 1955.
 - [22] BUNTING, SHELTON et CREAMER, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, t. 43, 1949, p. 15.
 - [23] DÉDUIT, *Thèse doctorat ès sciences*, Paris, 1960.
 - [24] G. WOLF, L. OCHS et F. STRASSMANN, *Radioisotopes Sc. Res. Proc. Inter. Conf.*, t. 1, 1957, p. 516.
 - [25] KAIMAN, *Can. Min. J.*, t. 6, 1959, p. 389.
-

DEUXIÈME THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



**Application du magnétisme
à la détermination des structures des composés minéraux**

Vu et approuvé :

Paris, le 4 avril 1963.

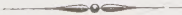
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Jean ROCHE.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^e

Quai des Grands-Augustins, 55.

163823-63

Dépôt légal, Imprimeur, 1963, n° 1611

Imprimé en France

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Quai des Grands-Augustins, 55.

163823-63

Dépôt légal, Imprimeur, 1963, n° 1611

Imprimé en France